

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 2 月 28 日 (28.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/16467 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08G 63/85 Hideshi) [JP/JP]. 江原不二人 (EHARA, Fujito) [JP/JP].  
清水昭義 (SHIMIZU, Akiyoshi) [JP/JP]. 向 展正  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/07153 (MUKAI, Nobumasa) [JP/JP]. 平岡章二 (HIRAOKA,  
Shoji) [JP/JP]; 〒740-0061 山口県玖珂郡和木町和木  
(22) 国際出願日: 2001 年 8 月 21 日 (21.08.2001) 6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 鈴木俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031  
東京品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビ  
(26) 国際公開の言語: 日本語 ル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ:  
特願2000-251243 2000 年 8 月 22 日 (22.08.2000) JP (81) 指定国 (国内): AU, CN, ID, JP, KR, RU, US.  
特願2000-251244 2000 年 8 月 22 日 (22.08.2000) JP  
特願2001-198645 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化  
学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒  
100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo  
(JP).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 堀 秀史 (HORI,



WO 02/16467 A1

(54) Title: CATALYSTS FOR POLYESTER PRODUCTION, PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER, AND POLYESTER

(54) 発明の名称: ポリエステル製造用触媒、ポリエステルの製造方法およびポリエステル

(57) Abstract: A catalyst for polyester production which comprises a solid titanium compound comprising titanium, oxygen, carbon, and hydrogen and having a Ti-O bond and which, when dissolved in ethylene glycol with heating at 150°C, has a solubility in the ethylene glycol of at least 3,000 ppm in terms of titanium atom amount; a catalyst for polyester production which comprises a titanium-containing solution obtained by dissolving a product obtained by contacting a polyhydric alcohol with a hydrolyzate of a titanium halide or titanium alkoxide, in ethylene glycol in an amount of 3,000 to 100,000 ppm in terms of titanium atom amount; a process for producing a polyester with any of these catalysts; and a polyester produced by this process.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



---

(57) 要約:

本発明によって、チタン、酸素、炭素及び水素を含み、Ti-O結合を有する固体状チタン化合物からなり、150℃加熱下にエチレングリコールに溶解した場合のエチレングリコールへの最大溶解度がチタン原子換算で3000ppm以上であるポリエステル製造用触媒、チタンハロゲン化物の加水分解物又はチタンアルコキシドの加水分解物と多価アルコールとの接触物が、エチレングリコール中にチタン原子換算で3000～100000ppmの量で溶解されているチタン含有溶液からなるポリエステル製造用触媒、これらの触媒を用いるポリエステル製造法及びこの方法により製造されるポリエステルが提供される。

## 明 細 書

ポリエステル製造用触媒、ポリエステルの製造方法およびポリエステル

## 5 技術分野

本発明は、ポリエステル製造用触媒、この触媒を用いるポリエステルの製造方法および、この触媒により製造されるポリエステルに関し、さらに詳しくは、優れた触媒活性でジカルボン酸とジオールとを重縮合することができるようなポリエステル製造用触媒、この触媒を用いるポリエステルの製造方法およびこの触媒により製造される特定のポリエステルに関する。

## 背景技術

ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートは、機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れており、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填容器の素材をはじめとしてフィルム、シート、繊維などの素材として好適に使用されている。

このようなポリエステルは、通常テレフタル酸などのジカルボン酸と、エチレングリコールなどのジオールとを原料として製造される。具体的には、まずジカルボン酸とジオールとのエステル化反応により低次縮合物（エステル低重合体）を形成し、次いで重縮合触媒の存在下にこの低次縮合物を脱グリコール反応（液相重縮合）させて高分子量化している。また、場合によっては固相重縮合を行い、さらに分子量を高めている。

このようなポリエステルの製造方法では、重縮合触媒として、従来アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などが使用されている。

しかしながら、アンチモン化合物を触媒として製造したポリエチレンテレフタレートは、ゲルマニウム化合物を触媒として製造したものに比べ透明性、耐熱性の点で劣っているため透明性、耐熱性の向上が要望されている。また、アンチモン化合物を重縮合触媒として用いた場合には、得られるポリエステル中のアセトアルデヒド含有量を低減させることも要望されている。

また、ゲルマニウム化合物はかなり高価であるため、ポリエステルの製造コストが高くなるという問題があった。このため製造コストを下げるため、重縮合時に飛散するゲルマニウム化合物を回収して再利用するなどのプロセスが検討されている。

ところでチタンはエステル低重合体の重縮合反応を促進する作用のある元素であることが知られており、チタンアルコキシド、四塩化チタン、シュウ酸チタニル、オルソチタン酸などが重縮合触媒として公知であり、このようなチタン化合物を重縮合触媒として利用するために多くの検討が行われている。

例えばUSP 3 463 742号公報には、四塩化チタンの加水分解物をブタノールなどのアルコールに分散したスラリー状のポリエステル製造用触媒が開示されている。

しかしながら、従来のチタン化合物触媒を重縮合触媒に用いた場合、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物に比べ活性が劣り、得られたポリエステルが著しく黄色に着色するなどの問題があり実用化に至っていないの現状であった。また工業的にポリエステルの製造する場合、四塩化チタンや四塩化チタンの部分加水分解物のような塩素を多量に含有する触媒では塩素分の溶出に伴う腐食性が問題になり、塩素分の含量の少ない触媒が望まれる。

本発明者らは、上記のような従来技術に鑑みてポリエステルの製造に用いられる重縮合触媒について鋭意研究し、特定のチタン化合物を加水分解して

得られた加水分解物を脱水乾燥して調製されたチタン化合物を重縮合触媒として用いることによって、高い触媒活性で優れた品質のポリエステルを製造できることを見いだした。

本発明者らは、さらに検討を重ねた結果、上記のような触媒の調製方法において、加水分解物を特定のアルコールと接触させた後、脱水乾燥して得られた固体状チタン化合物を重縮合触媒として用いると高い触媒活性で優れた品質のポリエステルを製造できることを見出すと共に、上記のような触媒調製方法において、加水分解物を特定のアルコールと接触させた接触物がエチレングリコールに溶解したチタン含有溶液を重縮合触媒として用いると、高い触媒活性で優れた品質のポリエステルを製造できることを見出して本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は優れた触媒活性で優れた品質のポリエステルが製造できるようなポリエステル製造用触媒およびこの触媒を用いるポリエステルの製造方法を提供することを目的としている。また、本発明はこの触媒を用いて得られた透明性、色相に優れるなどの諸特性を有するポリエステルを提供することを目的としている。

#### 発明の開示

本発明に係る第1のポリエステル製造用触媒は、チタン、酸素、炭素および水素を含み、 $Ti-O$ 結合を有する固体状チタン化合物からなり、150℃加熱下にエチレングリコールに溶解した場合のエチレングリコールへの最大溶解度がチタン原子換算で3000ppm以上であることを特徴としている。

上記固体状チタン化合物中のチタンと炭素との重量比( $Ti/C$ )は、5

0～1の範囲にあることが好ましい。

上記固体状チタン化合物のエチレングリコールへの最大溶解度は、チタン原子換算で3000～5000ppmの範囲にあることが好ましい。

上記固体状チタン化合物の平均粒径は、1～30 $\mu$ mの範囲にあることが  
5 好ましい。

上記固体状チタン化合物は、さらにベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、  
10 ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリン（以下これらの元素を「他の元素」ともいう。）からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含んでいてもよい。

なお、本明細書では、特にことわりのない限り固体状チタン化合物という  
15 ときは、他の元素を含む固体状チタン化合物が含まれる。

上記固体状チタン化合物は、チタンハロゲン化物の加水分解物もしくはチタンアルコキシドの加水分解物と、多価アルコールとの接触物、または

チタンハロゲン化物もしくはチタンアルコキシドと、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリンからなる群  
20 より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物（以下、「他の元素の化合物」

ともいう。)との混合物の加水分解物と、多価アルコールとの接触物である。

上記多価アルコールは、エチレングリコールまたはグリコールであることが好ましい。

上記固体状チタン化合物は、例えば上記加水分解物と多価アルコールとの  
5 接触物を造粒乾燥機により乾燥することによって得ることができる。

本発明に係る第1のポリエステル製造用触媒の他の態様には、

(I-a) 上記固体状チタン化合物と、

(II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、  
ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウ  
10 ム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の  
化合物と  
からなるものがある。

本発明に係る第2のポリエステル製造用触媒は、チタンハロゲン化物の加  
水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物と、多価アルコールとの接  
15 触物が、エチレングリコール中にチタン原子換算で3000~100000 ppm  
の量で溶解されているチタン含有溶液からなることを特徴としている。

本発明に係る第2ポリエステル製造用触媒の他の態様には、チタンハロゲ  
ン化物またはチタンアルコキシドと、他の元素の化合物との混合物の加水分  
解物と、多価アルコールとの接触物が、エチレングリコール中にチタン原子  
20 換算で3000 ppm以上の量で溶解されているチタン含有溶液からなるも  
のがある。

上記チタン含有溶液のヘイズ値は、20%以下であることが好ましい。

上記チタン含有溶液の含水率は、0.05~2.0重量%の範囲にあること  
が好ましい。

上記チタン含有溶液は、溶解助剤を含有してもよく、溶解助剤は、エチレングリコール含有溶液に対して1～50重量%の範囲内で含有することが好ましい。

上記溶解助剤は、グリセリンまたはトリメチロールプロパンであることが  
5 好ましい。

また上記チタン含有溶液は、酸成分を含有してもよく、酸成分は、エチレングリコール含有溶液に対して1～20重量%の範囲にあることが好ましい。

上記酸性分は、硫酸または有機スルホン酸であることが好ましい。

なおエチレングリコール含有溶液には、エチレングリコールのみからなる  
10 もの、エチレングリコールに加えて溶解助剤、酸成分などを含有するものが含まれる。

本発明に係る第2のポリエステル製造用触媒の他の態様には、

(I-b) 上記チタン含有溶液と、

(II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、  
15 ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と  
からなるものがある。

本発明に係るポリエステルの製造方法は、上記第1または第2のポリエス  
20 テル製造用触媒の存在下に、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを重縮合させてポリエステルを製造することを特徴としている。

本発明に係るポリエステルの製造方法で製造されるポリエステルは、芳香族ポリエステルであることが好ましく、ポリエチレンテレフタレートである



ことが特に好ましい。

本発明に係るポリエステルは、上記ポリエステルの製造方法により得られることを特徴としている。

- 5 本発明では、上記ポリエステルは、芳香族ポリエステルであることが好ましく、ポリエチレンテレフタレートであることが特に好ましい。

本発明に係るポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートであるときは、チタン含有量が1～100ppmの範囲にあり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比(Mg/Ti)が0.01以上であることが好ましい。

#### 10 図面の簡単な説明

図1は、ポリエステルのヘイズの測定に用いられる段付き角板状成形体の斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

- 15 以下、本発明に係るポリエステル製造用触媒、ポリエステルの製造方法およびポリエステルについて具体的に説明する。

#### 第1のポリエステル製造用触媒

本発明に係る第1のポリエステル製造用触媒は、チタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有する固体状チタン化合物からなる。

- 20 固体状チタン化合物は、チタンを20～45)重量%、好ましくは25～40)重量%、酸素を35～55)重量%、好ましくは45～51重量%、炭素を1～30重量%、好ましくは7～20)重量%、水素を1～15重量%、好ましくは4～8重量%の量で含むことが望ましい。

固体状チタン化合物中のチタンなどの含有量は、以下の方法により測定す

ることができる。

チタンについてはICP分析法により、その他については元素分析により測定することができる。

また、固体状チタン化合物がTi-O結合を有することは、以下のよう  
5 して確認することができる。

EXAFS分析法により、確認することができる。

固体状チタン化合物は、150℃加熱下にエチレングリコールに溶解した  
場合のエチレングリコールへの最大溶解度がチタン原子換算で3000pp  
m以上、好ましくは3000~10000ppm、より好ましくは3000  
10 ~5000ppmの範囲にある。

固体状チタン化合物のエチレングリコールへの最大溶解度は、以下のよう  
にして測定される。

溶媒としてエチレングリコールのみを使用し、150℃加熱下で溶解させ  
その溶液の透明性をヘイズメーターにより測定し、10%以下であることを  
15 確認し、その際のチタン濃度を最大溶解度とする。

また固体状チタン化合物は、該化合物中のチタン原子と炭素原子との重量  
比(Ti/C)が50~1、好ましくは25~2の範囲にある。

チタン原子と炭素原子との重量比が上記範囲内にあると、以下の効果があ  
る。炭素は特定の液体状アルコール由来であるが、この範囲の上限以下であ  
20 ると固体として扱える。またこの範囲の下限以上であるとエチレングリコー  
ルへの最大溶解度が3000ppm以上、好ましくは3000~10000  
ppmとなる。

固体状チタン化合物は、平均粒径が1~30μm、好ましくは1.5~2  
0μmの範囲にあることが好ましい。

固体状チタン化合物は、チタン、酸素、炭素および水素以外の他の元素を含んでいてもよく、そのような元素としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素が挙げられる。これらのなかでは、マグネシウムが好ましい。これらの他の元素は、固体状チタン化合物中に2種以上含んでいてもよい。

他の元素を含む固体状チタン化合物は、該化合物中のチタン (Ti) と、他の元素 (E) とのモル比 (E/Ti) が、 $1/50 \sim 50/1$ 、好ましくは  $1/40 \sim 40/1$ 、さらに好ましくは  $1/30 \sim 30/1$  の範囲にあることが好ましい。

上記固体状チタン化合物は、これのみでポリエステル製造用触媒として用いることができ、また後述するように化合物 (II) と併用してポリエステル製造用触媒として用いることもできる。

#### (固体状チタン化合物の調製方法)

このような本発明に係る第1のポリエステル製造用触媒を形成する固体状チタン化合物は、例えばチタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物と、多価アルコールとの接触物を脱水乾燥させることにより得られる。

他の元素を含む固体状チタン化合物は、例えばチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、上記他の元素の化合物との混合物の加水分解物と、多

価アルコールとの接触物を脱水乾燥させることにより得られる。

他の元素の化合物として具体的には、例えば水酸化マグネシウムなどの上記他の元素の水酸化物などが挙げられる。これらの他の元素の化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

- 5 固体状チタン化合物の調製時に用いられるチタンハロゲン化物は、チタン原子とハロゲン原子との結合が少なくとも1つ以上分子内に存在する化合物であり、具体的には四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどの四ハロゲン化チタン；三塩化チタンなどの三ハロゲン化チタン；二塩化チタンなどの二ハロゲン化物および一ハロゲン化チタンなどが挙げられる。また、
- 10 チタンアルコキシドとして具体的には、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシドなどが挙げられる。

- チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを加水分解する方法としては、特に限定されず、例えば①水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを添加する方法、②チタンハロゲン化物中またはチタンアルコキシド中に水を添加する方法、③水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドの蒸気を含んだガスを通じる方法、④チタンハロゲン化物中またはチタンアルコキシド中に水蒸気を含んだガスを通じる方法、⑤チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを含んだガスと水蒸気を含んだガスとを接触させる方法などが挙げられる。
- 15

- 20 チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、他の元素の化合物との混合物を加水分解する方法としては、例えば①他の元素の化合物が溶解または懸濁した水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを添加する方法、②水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと他の元素の化合物との混合物を添加する方法、③チタンハロゲン化物またはチタンアル

- コキシドと他の元素の化合物との混合物中に水を添加する方法、④チタンハロゲン化物中またはチタンアルコキシド中に他の元素の化合物が溶解または懸濁した水を添加する方法、⑤他の元素の化合物が溶解または懸濁した水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドの蒸気を含んだガスを通じる方法、⑥水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドの蒸気および他の元素の化合物の蒸気を含んだガスを通じる方法、⑦チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと他の元素の化合物との混合物中に水蒸気を含んだガスを通じる方法、⑧チタンハロゲン化物中またはチタンアルコキシドに水蒸気と他の元素の化合物の蒸気を含んだガスを通じる方法、⑨チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを含んだガスと他の元素の化合物の蒸気を含んだガスと水蒸気を含んだガスを接触させる方法などが挙げられる。

また加水分解の際には、チタンハロゲン化物中またはチタンアルコキシド中のチタン ( $Ti$ ) と、他の元素の化合物中の他の元素 ( $E$ ) とのモル比 ( $E/Ti$ ) は、 $1/50 \sim 50/1$  の範囲であることが望ましい。

- 15 本発明では上記のように加水分解方法は特に限定されないが、いずれの場合でもチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドに大過剰の水を作用させて加水分解を完全に進行させることが必要である。加水分解を完全に進行させず、得られた加水分解物が特公昭51-19477項公報に記載されているような部分加水分解物となる場合には、重縮合触媒としての活性が充分
- 20 でないことがある。

加水分解を行う温度は、通常 $100^{\circ}\text{C}$ 以下、特に $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。

上記加水分解により得られる、チタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物は、この段階ではオルソチタン酸とも呼ばれ

る含水水酸化物のゲルである。この含水水酸化物ゲルと多価アルコールとの接触物を脱水乾燥することにより固体状チタン化合物が得られる。なお脱水乾燥は、多価アルコールの共存下で行われる。

- チタンハロゲン化物を加水分解すると、チタンハロゲン化物の加水分解物  
5 を含む酸性溶液が得られ、この酸性溶液のpHは通常1程度である。

- 原料としてチタンハロゲン化物を用いる場合は、脱水乾燥する前に加水分解物を含む溶液のpHを2～6に調整することが望ましい。その方法としては、塩基にて一旦塩基性にした後、酸によりpHを2～6に調整する方法、加水分解物を含む溶液を塩基により、直接pHを2～6に調整する方法など  
10 がある。

塩基にて一旦塩基性にした後、酸によりpHを2～6に調整する方法としては、特に限定はされず、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを用いて一旦pH9～12に調製し、その後、酢酸、硝酸などを用いてpHを2～6に調整すればよい。

- また、加水分解物を含む溶液を塩基により、直接pHを2～6に調整する方法としては、特に限定はされず、例えばアンモニアや水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを用いてチタン化合物が析出するpH2～6に調整すればよい。  
15

- 上記加水分解物を含む溶液のpH調整を行う温度は、通常50℃以下、特に40℃以下で行うことが好ましい。このようにpHを2～6に調整することにより沈殿物が生成する。  
20

加水分解物を含む溶液のpHを2～6に調整すると、該加水分解物と多価アルコールとの接触物の脱水を短時間で行うことができる。また固体状チタン化合物中に塩基由来の窒素、ナトリウム、カリウムなどが残存することが

少なく、重縮合触媒としての活性の低下や、これにより製造したポリエステル  
の品質の低下を招くことが少ない。

上記加水分解物と接触させる多価アルコールとして具体的には、エチレン  
グリコールなどの二価アルコール；グリセリンなどの三価のアルコールなど  
5 が挙げられる。これらの中では、エチレングリコール、グリセリンが好まし  
く、特にエチレングリコールが好ましい。

加水分解物と多価アルコールとの接触物を脱水乾燥させる方法としては、  
例えば接触物を、1～90重量%、好ましくは2～80重量%、特に好まし  
くは5～50重量%の多価アルコールを含有する水に懸濁させた後、数分～  
10 数時間保持し、その後固液分離し脱水乾燥する方法がある。

脱水乾燥は常圧または減圧下、固相状態または接触物を水よりも高沸点の  
液相に懸濁した状態で行うことができ、乾燥温度は特に限定されないが、3  
0℃以上350℃未満、好ましくは40～200℃の範囲であることが好ま  
しい。なお乾燥の前に含水水酸化物ゲルを水洗したり、乾燥後に固体状チタ  
15 ン化合物を水洗したりすることによって水溶性の成分を除去してもよい。ま  
た乾燥は速やかに行うことが好ましい。

また、加水分解物と多価アルコールとの接触物を脱水乾燥する方法として  
は、造粒乾燥器を用いる方法がある。造粒乾燥機としては、スプレードライ  
ヤー、フラッシュド라이어などがあり、スプレード라이어が好ましい。  
20 造粒乾燥機としてスプレード라이어を用いて脱水乾燥する際には、例え  
ば1～90重量%、好ましくは2～80重量%、特に好ましくは5～50重  
量%の多価アルコールを含有する水に、接触物を0.1～15重量%、好ま  
しくは0.5～10重量%の濃度で懸濁させた後、数分～数時間保持し、そ  
の後懸濁液を、通常80～250℃、好ましくは120～200℃の雰囲気

に噴霧することにより固体状チタン化合物を得ることができる。

このように造粒乾燥により得られた固体状チタン化合物は、接触物のケーキを乾燥した後に粉碎したものと比べて粒子形状が均一であり、ポリエチレンテレフタレートの製造時に、触媒として有効に作用する。

- 5 造粒乾燥機を用いて脱水乾燥して得られた固体状チタン化合物は、粒径分布の幅が通常  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.3 \sim 40 \mu\text{m}$  の範囲にあり、平均粒径が通常  $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $1.5 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にあることが好ましい。

10 なおこの脱水乾燥により含水水酸化物ゲルに含まれる水酸基の一部が除去される。

このようにして得られた固体状チタン化合物の組成は、共存させる他の元素の有無や量、共存させる多価アルコールの種類や濃度、乾燥方法、乾燥の程度によって異なるが、これらの固体状チタン化合物中のチタン含有量がチタン原子換算で、通常  $5 \sim 50$  重量% の範囲にある。固体状チタン化合物中のチタン含有量が上記範囲内になるように乾燥すると、触媒活性に優れ、かつ均一な固体状物が得られる。

固体状チタン化合物中のチタン含有量は ICP 分析法により測定することができる。

20 固体状チタン化合物は、重縮合反応が行われる温度、例えば約  $280^\circ\text{C}$  においても水酸基が残留する。このことは固体状チタン化合物が、特開昭 50-156595 号公報他でポリエステル製造用触媒として用いられている酸化チタンとは本質的に異なるものであることを示している。

固体状チタン化合物は、原料としてチタンハロゲン化物を用いた場合、塩素含量が通常  $0 \sim 10000 \text{ ppm}$ 、好ましくは  $0 \sim 100 \text{ ppm}$  である。



(第1のポリエステル製造用触媒の他の態様)

本発明に係る第1のポリエステル製造用触媒の他の態様は、

(I-a) 上記固体状チタン化合物と、

(II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、

- 5   ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と

からなる触媒である。

(化合物 (II) )

- 10   化合物 (II) は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛およびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物である。

- 具体的には、これらの元素の酢酸塩などの脂肪酸塩、これらの元素の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物（例えば、塩化物など。）、これらの元素のアセチルアセトナート塩、これらの元素の酸化物などが挙げられるが、  
15   酢酸塩または炭酸塩が好ましい。

また、リン化合物としては、元素の周期表第1族、第2族、周期表上第4周期の遷移金属、ジルコニウム、ハフニウムおよびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属のリン酸塩または亜リン酸塩が挙げられる。

- 20   本発明で用いられる化合物 (II) として、より具体的には、

マグネシウム化合物としては、酢酸マグネシウムなどの脂肪酸マグネシウム塩；炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、マグネシウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸マグネシウムまたは炭酸マグネシウムが好ましい。

カルシウム化合物としては、炭酸カルシウム、酢酸カルシウムなどが挙げられる。

- 5     ストロンチウム化合物としては、酢酸ストロンチウムなどの脂肪酸ストロンチウム塩、炭酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、ストロンチウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸ストロンチウムまたは炭酸ストロンチウムが好ましい。

バリウム化合物としては、酢酸バリウムなどの脂肪酸バリウム塩；炭酸バリウム、塩化バリウム、バリウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸バリウムまたは炭酸バリウムが好ましい。

- 10    アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウムなどの脂肪酸アルミニウム塩；炭酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸アルミニウムまたは炭酸アルミニウムが好ましい。

- 15    コバルト化合物としては、酢酸コバルトなどの脂肪酸コバルト塩；炭酸コバルト、塩化コバルト、コバルトのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸コバルトまたは炭酸コバルトが好ましい。

マンガン化合物としては、酢酸マンガンなどの脂肪酸マンガン塩；炭酸マンガン、塩化マンガン、マンガンのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸マンガンまたは炭酸マンガンが好ましい。

- 20    亜鉛化合物としては、酢酸亜鉛などの脂肪酸亜鉛塩、炭酸亜鉛、塩化亜鉛、亜鉛のアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸亜鉛または炭酸亜鉛が好ましい。

リン化合物のうちリン酸塩としては、リン酸リチウム、リン酸二水素リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、

リン酸水素二ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸ストロンチウム、リン酸二水素ストロンチウム、リン酸水素ニストロンチウム、リン酸ジルコニウム、リン酸バリウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛などが挙げられる。このうち、特にリン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましく使用される。

また、リン化合物のうち亜リン酸塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表第4周期の遷移金属（ジルコニウム、ハフニウム）およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属の亜リン酸塩が使用され、具体的には、亜リン酸リチウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸ストロンチウム、亜リン酸ジルコニウム、亜リン酸バリウム、亜リン酸アルミニウム、亜リン酸亜鉛などが挙げられる。このうち、特に亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウムが好ましく使用される。

化合物（II）としては、これらのなかでも炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウムなどのマグネシウム化合物；炭酸カルシウム、酢酸カルシウムなどのカルシウム化合物；塩化亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛化合物が好ましく、特にマグネシウム化合物が好ましい。

これらの化合物（II）は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

化合物（II）は、上記固体状チタン化合物中のチタン（Ti）と、化合物（II）中の金属原子（M）とのモル比（M/Ti）で、 $1/50 \sim 50/1$ 、好ましくは $1/40 \sim 40/1$ 、より好ましくは $1/30 \sim 30/1$ の範囲の量で用いられることが望ましい。なお、リン酸塩や亜リン酸塩などのリン化合物を使用する場合は、リン化合物に含まれるリン原子換算である。

また、化合物 (II) として、マグネシウム化合物を使用する場合には、上記固体状チタン化合物中のチタン (Ti) とマグネシウム化合物中のマグネシウム原子 (Mg) との重量比 (Mg/Ti) で、0.01以上、好ましくは0.06~10、特に好ましくは0.06~5の範囲の量で用いられることも望ましい。このような範囲でマグネシウム化合物を使用すると、得られるポリエステルは透明性に優れる。

#### 第2のポリエステル製造用触媒

本発明に係る第2のポリエステル製造用触媒は、チタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物と、多価アルコールとの接  
10 触物が、エチレングリコール含有溶液中にチタン原子換算で3000~100000ppm、好ましくは3000~80000ppm、より好ましくは3000~50000ppmの量で溶解されているチタン含有溶液からなる。

チタン含有溶液中のチタン含有量が上記範囲内にあると、触媒を重合器に添加する時に重合器に添加される溶媒量が重合に影響するほど過剰とならず、  
15 また、固体状チタン化合物の溶解が困難とはならない。

チタン含有溶液中のチタンの含有量はICP分析法により測定することができる。

チタン含有溶液は透明であることが好ましく、ヘイズメーター（日本電色工業（株）製、ND-1001DP）を用いて測定したこの溶液のヘイズ値（以下「溶液ヘイズ値」ともいう。）が20%以下、好ましくは10%以下であることが好ましい。チタン含有溶液の溶液ヘイズ値が上記の範囲にあると、  
20 この溶液を触媒として使用し製造したポリエステルの透明性が悪くならない。

チタン含有溶液は含水率が0.04~3.0重量%、好ましくは0.05~2.0重量%の範囲にあることが好ましい。チタン含有溶液は含水率が上記

の範囲にあると、溶液の透明性が良好である。

チタン含有溶液は含水率は、カールフィッシャー水分計により測定される。

チタン含有溶液は、溶解助剤を含有してもよく、溶解助剤としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、ペンタエリスリ  
5 トール、ソルビトールなどが挙げられ、グリセリンまたはトリメチロールプロパンが好ましい。

溶解助剤は、エチレングリコール含有溶液に対して、1～50重量%、好ましくは1～25重量%の量で含有することが望ましい。

またチタン含有溶液は、酸成分を含有してもよく、酸成分としては、硫酸、  
10 パラトルエンスルホン酸などの有機スルホン酸；シュウ酸、酢酸、クエン酸などの有機カルボン酸などが挙げられ、硫酸、有機スルホン酸が好ましい。

酸成分はチタン含有溶液中に0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%の量で含有することが望ましい。

チタン含有溶液は、これのみでポリエステル製造用触媒として用いること  
15 ができ、また後述するように化合物（II）と併用してポリエステル製造用触媒として用いることもできる。

#### （チタン含有溶液の調製方法）

本発明に係るチタン含有溶液は、例えば上述した固体状チタン化合物をエチレングリコールまたはエチレングリコールと他の成分に溶解させることに  
20 より得られる。

固体状チタン化合物をエチレングリコールに溶解する際には、加熱することが好ましく、加熱温度は通常120～200℃、好ましくは140～195℃の範囲である。

本発明では、固体状チタン化合物をエチレングリコールに溶解する際に、

必要に応じて、上述したような溶解助剤および／または酸成分を用いることができる。

溶解助剤は、エチレングリコール含有溶液に対して1～50重量%、好ましくは1～25重量%となるような量で用いられ、酸成分はエチレングリコール含有溶液に対して0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%となるような量で用いられる。

また、チタン含有溶液は、チタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物と、他の元素の化合物の加水分解物との混合物と、多価アルコールとの接触物を脱水乾燥させることにより得られる固体状チタン化合物をエチレングリコールに溶解させることによって得ることができる。

チタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物は、上記固体状チタン化合物を調製する際に用いられる加水分解物と同じものである。

15  他の元素の化合物は、上記固体状チタン化合物を調製する際に用いられる他の元素の化合物と同じ化合物である。他の元素の化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

他の元素の化合物を加水分解する方法としては特に限定されず、例えばチタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物を調製する方法においてチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドに代えて、  
20  他の元素の化合物を用いること以外は同様にして行うことができる。他の元素の化合物を加水分解することにより加水分解物を含む溶液が得られる。

チタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物と、他の元素の化合物の加水分解物の混合物は、上記のような方法で別々に

調製したものを混合することにより調製することができる。

- チタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物と他の元素の化合物の加水分解物とは、チタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物中のチタン (Ti) と、他の元素の化合物の加水分解物中の他の元素 (E) とのモル比 ( $E/Ti$ ) が、 $1/50$  ~  $50/1$  の範囲となるように混合することが好ましい。

固体状含チタン化合物は、上述した固体状チタン化合物の調製方法と同様に、この混合物と多価アルコールとの接触物を脱水乾燥することにより得られる。

- 10 このようにして得られた固体状含チタン化合物は、粒径が  $1 \sim 30 \mu m$  の範囲にあることが好ましい。

- 上記固体状含チタン化合物の組成は、他の元素の量、多価アルコールの種類や濃度、乾燥方法、乾燥の程度によって異なるが、固体状含チタン化合物中のチタン含有量は、通常  $5 \sim 50$  重量% の範囲にある。固体状含チタン化合物中のチタン含有量が上記範囲内になるように乾燥すると、触媒活性に優
- 15 れ、かつ均一な固体状物が得られる。

- 上記固体状含チタン化合物は、固体状含チタン化合物中のチタン (Ti) と、他の元素 (E) とのモル比 ( $E/Ti$ ) が、 $1/50 \sim 50/1$ 、好ましくは  $1/40 \sim 40/1$ 、さらに好ましくは  $1/30 \sim 30/1$  の範囲に
- 20 あることが好ましい。

また上記固体状含チタン化合物は、原料としてチタンハロゲン化物を用いる場合、塩素の含有量が通常  $0 \sim 10000 \text{ ppm}$ 、好ましくは  $0 \sim 100 \text{ ppm}$  の範囲にある。

次に、この固体状含チタン化合物を上記と同様にしてエチレングリコール

含有溶液に溶解することによりチタン含有溶液が得られる。

(第2のポリエステル製造用触媒の他の態様)

本発明に係る第2のポリエステル製造用触媒の他の態様は、

(I-b) 上記チタン含有溶液と、

- 5 (II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と

からなる触媒である。

- 10 化合物(II)としては、上記のものが用いられる。化合物(II)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

- 化合物(II)は、上記チタン含有溶液(I-b)中のチタン(Ti)と、化合物(II)中の金属原子(M)とのモル比(M/Ti)で、 $1/50 \sim 50/1$ 、好ましくは $1/40 \sim 40/1$ 、より好ましくは $1/30 \sim 30/1$   
15 の範囲の量で用いられることが望ましい。なお、リン酸塩や亜リン酸塩などのリン化合物を使用する場合は、リン化合物に含まれる金属原子換算である。

- また、化合物(II)として、マグネシウム化合物を使用する場合には、上記チタン含有溶液(I-b)中のチタン(Ti)と、マグネシウム化合物中のマグネシウム原子(Mg)との重量比(Mg/Ti)で、0.01以上、好  
20 ましくは0.06~10、特に好ましくは0.06~5の範囲の量で用いられることも望ましい。このような範囲でマグネシウム化合物を使用すると、得られるポリエステルは透明性に優れる。

#### ポリエステルの製造方法

本発明のポリエステルの製造方法は、上記第1または第2のポリエステル



製造用触媒の存在下に、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを重縮合させてポリエステルを製造する。以下、その一例について説明する。

(使用原料)

- 5      本発明に係るポリエステルの製造方法は、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体、好ましくは芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を原料として用いる。

- 10      本発明で用いられるジカルボン酸としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が挙げられる。これらのジカルボン酸のなかでは、芳香族ジカルボン酸が好ましく、特にテレフタル酸  
15      が好ましい。

- 20      ジオールとしては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族グリコール；シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール；ビスフェノール類、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジオールが挙げられる。これらのジオールのなかでは、脂肪族グリコールが好ましく、特にエチレングリコールが好ましい。

さらに本発明では、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性

化合物を原料として使用することができる。

(エステル化工程)

まず、ポリエステルを製造するに際して、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル  
5 化させる。

具体的には、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを含むスラリーを調製する。

このようなスラリーにはジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体 1  
モルに対して、通常 1.005 ~ 1.4 モル、好ましくは 1.01 ~ 1.3 モル  
10 のジオールまたはそのエステル形成性誘導体が含まれる。このスラリーは、  
エステル化反応工程に連続的に供給される。

エステル化反応は好ましくは 2 個以上のエステル化反応基を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら行う。

15 エステル化反応工程は通常多段で実施され、第 1 段目のエステル化反応は、  
通常、反応温度が 240 ~ 270℃、好ましくは 245 ~ 265℃であり、  
圧力が 0.02 ~ 0.3 MPaG (0.2 ~ 3 kg/cm<sup>2</sup>G)、好ましくは 0.05 ~  
0.2 MPaG (0.5 ~ 2 kg/cm<sup>2</sup>G) の条件下で行われ、また最終段目のエス  
テル化反応は、通常、反応温度が 250 ~ 280℃、好ましくは 255 ~ 2  
20 75℃であり、圧力が 0 ~ 0.15 MPaG (0 ~ 1.5 kg/cm<sup>2</sup>G)、好ましく  
は 0 ~ 0.13 MPaG (0 ~ 1.3 kg/cm<sup>2</sup>G) の条件下で行われる。

エステル化反応を 2 段階で実施する場合には、第 1 段目および第 2 段目の  
エステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、3 段階以上で実施する場  
合には、第 2 段目から最終段の 1 段前までエステル化反応条件は、上記第 1

段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件であればよい。

例えば、エステル化反応が3段階で実施される場合には、第2段目のエステル化反応の反応温度は通常245～275℃、好ましくは250～270℃であり、圧力は通常0～0.2 MPaG (0～2 kg/cm<sup>2</sup>G)、好ましくは0.02～0.15 MPaG (0.2～1.5 kg/cm<sup>2</sup>G) であればよい。

これらの各段におけるエステル化反応率は、特に制限はされないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

10 このエステル化工程により、ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応物（低次縮合物）が得られ、この低次縮合物の数平均分子量が500～5000程度である。

上記のようなエステル化工程で得られた低次縮合物は、次いで重縮合（液相重縮合）工程に供給される。

15 （液相重縮合工程）

液相重縮合工程においては、上記したポリエステル製造用触媒の存在下に、エステル化工程で得られた低次縮合物を、減圧下で、かつポリエステルの融点以上の温度（通常250～280℃）に加熱することにより重縮合させる。この重縮合反応では、未反応のジオールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

重縮合反応は、1段階で行ってもよく、複数段階に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が複数段階で行われる場合には、第1段目の重縮合反応は、反応温度が250～290℃、好ましくは260～280℃、圧力が0.07～0.003 MPaG (500～20 Torr)、好ましくは0.03～0.00

4 MPaG (200 ~ 30 Torr) の条件下で行われ、最終段の重縮合反応は、反応温度が 265 ~ 300℃、好ましくは 270 ~ 295℃、圧力が 1 ~ 0.01 kPaG (10 ~ 0.1 Torr)、好ましくは 0.7 ~ 0.07 kPaG (5 ~ 0.5 Torr) の条件下で行われる。

- 5 重縮合反応を 3 段階以上で実施する場合には、第 2 段目から最終段目の 1 段前間での重縮合反応は、上記 1 段目の反応条件と最終段目の反応条件との間の条件で行われる。例えば、重縮合工程が 3 段階で行われる場合には、第 2 段目の重縮合反応は通常、反応温度が 260 ~ 295℃、好ましくは 270 ~ 285℃で、圧力が 7 ~ 0.3 kPaG (50 ~ 2 Torr)、好ましくは 5  
10 ~ 0.7 kPaG (40 ~ 5 Torr) の条件下で行われる。

このような重縮合反応では、固体状チタン化合物またはチタン含有溶液を、低次縮合物中のジカルボン酸単位に対して、チタン原子換算で、0.001 ~ 0.2 モル%、好ましくは 0.002 ~ 0.1 モル%使用することが望ましい。

- 15 固体状チタン化合物またはチタン含有溶液に加えてさらに化合物 (II) を使用する場合、化合物 (II) は低次縮合物中のジカルボン酸単位に対して、金属原子換算で 0.001 ~ 0.5 モル%、好ましくは 0.002 ~ 0.3 モル%の量で使用することが望ましい。

- このような固体状チタン化合物またはチタン含有溶液と、必要に応じて化  
20 合物 (II) とからなる触媒は、重縮合反応時に存在していればよい。このため触媒の添加は、原料スラリー調製工程、エステル化工程、液相重縮合工程のいずれの工程で行ってもよい。また、触媒全量を一括添加しても、複数回に分けて添加してもよい。また、化合物 (II) を併用する場合、固体状チタン化合物またはチタン含有溶液と同じ工程で添加しても、別の工程で添加し

てもよい。

また、重縮合反応では、安定剤の共存下で行われることが望ましい。

- 安定剤として具体的に、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-*n*-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェートなどのリン酸エステル類；トリフェニルホスファイト、トリ
- 5 スドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類；メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの
- 10 リン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物が挙げられる。

このようなリン化合物の添加量は、ジカルボン酸に対して、該リン化合物中のリン原子換算で、0.005～0.2モル%、好ましくは0.01～0.1モル%の量であることが望ましい。

- 以上のような液相重縮合工程で得られるポリエステルの極限粘度〔IV〕は
- 15 0.40～1.0 dl/g、好ましくは0.50～0.90 dl/gであることが望ましい。なお、この液相重縮合工程の最終段目を除く各段階において達成される極限粘度は特に制限されないが、各段階における極限粘度の上昇の度合いが滑らか分配されることが好ましい。

- なお、本明細書において、極限粘度〔IV〕は、ポリエステル1.2 gを
- 20 クロロフェノール15 cc中に加熱溶解した後、冷却して25℃で測定された溶液粘度から算出される。

この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、溶融押し出し成形されて粒状（チップ状）に成形される。

(固相重縮合工程)

この液相重縮合工程で得られるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合することができる。

- 5 固相重縮合工程に供給される粒状ポリエステルは、予め、固相重縮合を行う場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重縮合工程に供給してもよい。

- このような予備結晶化工程は、粒状ポリエステルの乾燥状態で通常、120～200℃、好ましくは130～180℃の温度に1分から4時間加熱することによって行うことができる。また予備結晶化は、粒状ポリエステルの水蒸気雰囲気、水蒸気含有不活性ガス雰囲気下、または水蒸気含有空気雰囲気下で、120～200℃の温度で1分以上加熱することによって行うこともできる。

予備結晶化されたポリエステルは、結晶化度が20～50%であることが望ましい。

- 15 なお、この予備結晶化処理によっては、いわゆるポリエステルの固相重縮合反応は進行せず、予備結晶化されたポリエステルの極限粘度は、液相重縮合後のポリエステルの極限粘度とほぼ同じであり、予備結晶化されたポリエステルの極限粘度と予備結晶化される前のポリエステルの極限粘度との差は、通常0.06 dl/g以下である。

- 20 固相重縮合工程は、少なくとも1段からなり、温度が190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が98～0.001 MPaG (1 kg/cm<sup>2</sup>G～10 Torr)、好ましくは常圧から0.01 MPaG (100 Torr) の条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。使用する不活性ガスとしては窒素ガスが望ましい。

このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、例えば特公平7-64920号公報記載の方法で、水処理を行ってもよく、この水処理は、粒状ポリエステルの水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させることにより行われる。

- 5      このようにして得られた粒状ポリエステルの極限粘度は、通常0.60～1.00 dl/g、好ましくは0.75～0.95 dl/gであることが望ましい。

上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。

- 本発明に係るポリエステル製造用触媒、特に固体状チタン化合物（I-a）  
10      またはチタン含有溶液（I-b）と、化合物（II）からなり、化合物（II）がマグネシウム化合物である触媒は、ポリエチレンテレフタレートの製造用触媒として好適である。このような固体状チタン化合物（I-a）またはチタン含有溶液（I-b）と、マグネシウム化合物とからなるポリエステル製造用触媒を用いてポリエチレンテレフタレートを製造するには、例えば原料として  
15      テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体と、必要に応じてテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸および／またはエチレングリコール以外の脂肪族ジオールを用いて、上述したような方法でエステル化、液相重縮合、所望によりさらに固相重縮合を行う。

- 20      この際、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体は、芳香族ジカルボン酸100モル%に対して、80モル%以上、好ましくは90モル%以上となるような量で用いられ、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体は脂肪族ジオール100モル%に対して、80モル%、好ましくは90モル%以上となるような量で用いられる。

このようにして得られたポリエチレンテレフタレートは、チタンの含有量が1～200ppm、特に1～100ppmの範囲にあることが好ましく、マグネシウムの含有量が1～200ppm、特に1～100ppmの範囲にあることが好ましい。また、該ポリエチレンテレフタレートに含まれるチタンとマグネシウムとの重量比(Mg/Ti)が0.01以上、好ましくは0.06～10、特に好ましくは0.06～5の範囲にあることが望ましい。さらに該ポリエチレンテレフタレートは、塩素の含有量が0～1000ppm、好ましくは0～100ppmの範囲にある。

このようなポリエチレンテレフタレートは、色相に優れ、特に透明性に優れ、アセトアルデヒド含有量が少なく、ボトル用途に用いることが特に好ましい。

このようにして製造されたポリエステルは、従来から公知の添加剤、例えば、安定剤、離型剤、帯電防止剤、分散剤、染顔料などの着色剤などが添加されていてもよく、これらの添加剤はポリエステル製造時のいずれかの段階で添加してもよく、成形加工前、マスターバッチにより添加したものであってもよい。

#### (ポリエステルの用途)

本発明によって得られるポリエステルは各種成形体の素材として使用することができ、例えば、熔融成形してボトルなどの中空成形体、シート、フィルム、繊維などに使用されるが、ボトルに使用することが好ましい。

本発明によって得られるポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートからボトル、シート、フィルム、繊維などを成形する方法としては従来公知の方法を採用することができる。

例えば、ボトルを成形する場合には、上記ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートを熔融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形



成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、金型に装着することにより中空成形体を製造する方法、上記ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートから射出成形によりプリフォームを製造し、該プリフォームを延伸適性温度まで加熱し、次いでプリフォームを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、金型に装着することにより中空成形体を製造する方法などがある。

#### 発明の効果

本発明に係るポリエステル製造触媒は、従来から重縮合触媒として使用されていたゲルマニウム化合物、アンチモン化合物に比べて高い触媒活性でポリエステルを製造することができる。また、本発明の方法によれば、アンチモン化合物を重縮合触媒として用いる場合に比べて、透明性、色相に優れ、アセトアルデヒドの含有量の少ないポリエステルを得ることができる。

#### 15 実施例

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

##### 実施例 1

[固体状チタン化合物の調製]

20 1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水500 ml を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。

この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、10重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時と同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3 kPa (10 Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物 (a1) を得た。

- 5 得られた固体状チタン化合物 (a1) は重縮合触媒と使用する前に10  $\mu$ m程度の粒子に粉碎した。

固体状チタン化合物 (a1) 中のチタン含有量 (チタン原子換算、ICP分析法により測定、以下同じ。) は35.4重量%であった。固体状チタン化合物 (a1) がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有することは、元素分析、EXAFS分析により確認した。また固体状チタン化合物 (a1) のエチレングリコールへの最大溶解度は3000 ppmであり、チタンと炭素との重量比 (Ti/C) は3であった。

#### 実施例 2

##### [固体状チタン化合物の調製]

- 15 1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水500 ml を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5 gを滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。
- 20 この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、30重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時と同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3 kPa (10 Torr)、40時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物 (a2) を得た。

得られた固体状チタン化合物 (a2) は重縮合触媒と使用する前に10  $\mu$

m程度の粒子に粉碎した。

- 固体状チタン化合物 (a 2) 中のチタン含有量は 23.6 重量%であった。
- 固体状チタン化合物 (a 2) がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有することは、元素分析、EXAFS分析により確認した。また
- 5 固体状チタン化合物 (a 2) のエチレングリコールへの最大溶解度は 4500 ppmであり、チタンと炭素との重量比 (Ti/C) は 2.5 であった。

### 実施例 3

#### [固体状チタン化合物の調製]

- 1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水 500 ml を秤取し、氷浴に
- 10 て冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら 25% アンモニア水を滴下し、液の pH を 9 にした。これに、室温下で攪拌しながら 15% 酢酸水溶液を滴下し、液の pH を 5 にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で 5 回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、50 重量%エチレングリコール含有水に 30 分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を 40℃、1.3 kPa (10 Torr)、150 時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物 (a 3) を得た。

得られた固体状チタン化合物 (a 3) は重縮合触媒と使用する前に 10 μm 程度の粒子に粉碎した。

- 20 固体状チタン化合物 (a 3) 中のチタン含有量は 19.9 重量%であった。
- 固体状チタン化合物 (a 3) がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有することは、元素分析、EXAFS分析により確認した。また
- 固体状チタン化合物 (a 3) のエチレングリコールへの最大溶解度は 5000 ppmであり、チタンと炭素との重量比 (Ti/C) は 2 であった。

#### 実施例 4

##### [固体状チタン化合物の調製]

1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水 500 ml を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら 25 % アンモニア水を滴下し、液の pH を 5 にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で 5 回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、10 重量 % エチレングリコール含有水に 30 分間浸した後、固液分離は洗浄時と同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を 40 °C、1.3 kPa (10 Torr)、20 時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物 (a4) を得た。

得られた固体状チタン化合物 (a4) は重縮合触媒と使用する前に 10  $\mu$ m 程度の粒子に粉碎した。

固体状チタン化合物 (a4) 中のチタン含有量は 34.6 重量 % であった。固体状チタン化合物 (a4) がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O 結合を有することは、元素分析、EXAFS 分析により確認した。また固体状チタン化合物 (a4) のエチレングリコールへの最大溶解度は 3000 ppm であり、チタンと炭素との重量比 (Ti/C) は 3 であった。

#### 実施例 5

##### [固体状チタン化合物の調製]

20 1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水 500 ml を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら 25 % アンモニア水を滴下し、液の pH を 5 にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で 5 回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、30 重量 % エチレ

ングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3 kPa (10 Torr)、40時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物(a5)を得た。

得られた固体状チタン化合物(a5)は重縮合触媒と使用する前に10ミクロン程度の粒子に粉碎した。

固体状チタン化合物(a5)中のチタン含有量は24.3重量%であった。固体状チタン化合物(a5)がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有することは、元素分析、EXAFS分析により確認した。また固体状チタン化合物(a5)のエチレングリコールへの最大溶解度は4500 ppmであり、チタンと炭素との重量比(Ti/C)は2.5であった。

#### 実施例6

##### [固体状チタン化合物の調製]

1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水500 mlを秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながらチタンテトライソプロポキシド7.5 gを滴下した。滴下終了後、室温下で30分間攪拌した。攪拌終了後、生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を、10重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3 kPa (10 Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物(a6)を得た。

20 得られた固体状チタン化合物(a6)は重縮合触媒と使用する前に10 μm程度の粒子に粉碎した。

固体状チタン化合物(a6)中のチタン含有量は36.3重量%であった。固体状チタン化合物(a6)がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有することは、元素分析、EXAFS分析により確認した。また

固体状チタン化合物 (a 6) のエチレングリコールへの最大溶解度は 3 0 0 0 p p m であり、チタンと炭素との重量比 (T i / C) は 3 であった。

#### 比較例 1

##### [固体状チタン化合物の調製]

- 5     1 0 0 0 m l ガラス製ビーカーに脱イオン水 5 0 0 m l を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら 2 5 % アンモニア水を滴下し、液の p H を 9 にした。これに、室温下で攪拌しながら 1 5 % 酢酸水溶液を滴下し、液の p H を 5 にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。
- 10    この沈殿物を脱イオン水で 5 回洗浄した。洗浄後の固液分離は同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を 4 0 ° C 、 1 . 3 k P a ( 1 0 T o r r ) 、 2 0 時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物 (c 1) を得た。

得られた固体状チタン化合物 (c 1) は重縮合触媒と使用する前に 1 0 μ m 程度の粒子に粉碎した。

- 15    固体状チタン化合物 (c 1) 中のチタン含有量は 5 0 . 7 重量% であった。固体状チタン化合物 (c 1) がチタン、酸素、炭素および水素を含み、T i - O 結合を有することは、元素分析、E X A F S 分析により確認した。なお、炭素を含むことは確認できなかった。また固体状チタン化合物 (c 1) のエチレングリコールへの最大溶解度は 5 0 0 p p m であった。

#### 20    実施例 7

##### [固体状チタン化合物の調製]

1 0 0 0 m l ガラス製ビーカーに脱イオン水 5 0 0 m l を秤取し、無水水酸化マグネシウム 0 . 1 5 g を加えて分散させた。この懸濁液を氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。液性は、滴下と共に酸

性となり、分散していた水酸化マグネシウムは溶解した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した含チタン複合水酸化物の沈殿物を濾過により、分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、10重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時と同様に濾過により行った。洗浄後の含チタン複合水酸化物を40℃、1.3 kPa (10 Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物(a7)を得た。

- 10 得られた固体状チタン化合物(a7)は重縮合触媒と使用する前に10  $\mu$ m程度の粒子に粉碎した。

固体状チタン化合物(a7)中のチタン含有量は33.4重量%、マグネシウム含有量(マグネシウム原子換算、以下同じ。)は3.2重量%であった。固体状チタン化合物(a7)がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有することは、元素分析、EXAFS分析により確認した。また

15 固体状チタン化合物(a7)のエチレングリコールへの最大溶解度は3000 ppmであり、チタンと炭素との重量比(Ti/C)は3であった。

#### 実施例 8

##### [ポリエステル製造]

- 20 33500重量部の反応液が滞留する反応器内(定常運転時にも同量の反応液が滞留する。)に、6458重量部/時の高純度テレフタル酸と、2615重量部/時のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを連続的に供給し、窒素雰囲気中で260℃、0.09 MPa G (0.9 kg/cm<sup>2</sup>G)に維持された条件下でエステル化反応を行った。このエステル化反応では、

水とエチレングリコールとの混合液が留去された。

エステル化反応物（低次縮合物）は、平均滞留時間が3.5時間になるように制御して、連続的に系外に抜き出した。

上記で得られたエチレングリコールとテレフタル酸との低次縮合物の数平均分子量は、600～1300（3～5量体）であった。

重縮合触媒として、実施例1で調製した固体状チタン化合物（a1）と酢酸マグネシウムを用い、上記で得られた低次縮合物の液相重縮合反応を行った。

触媒添加量は、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、固体状チタン化合物（a1）をチタン原子として0.008モル%、酢酸マグネシウムは、  
10 マグネシウム原子換算で0.015モル%とした。また、安定剤としてリン酸トリブチルを、リン原子換算で0.020モル%の量で添加した。重縮合反応は、280℃、1 Torrの条件下で行った。

ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度 [IV] が0.68 dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）は115分であった。

15 このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が18 ppmであり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比（Mg/Ti）が1であった。

#### 実施例 9

##### [ポリエステルの製造]

実施例8において、重縮合触媒として実施例2で調製した固体状チタン化合物（a2）を用いた以外は同様にして重縮合反応を行った。

ポリエチレンテレフタレート（PET）の極限粘度 [IV] が0.68 dl/gに達するまでに要した時間（液重時間）は107分であった。

このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が18 ppmであり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比（Mg/Ti）が1であった。



実施例 10

## [ポリエステル製造]

実施例 8 において、重縮合触媒として実施例 3 で調製した固体状チタン化合物 (a 3) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った。

- 5     ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間 (液重時間) は 99 分であった。

このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が 18 ppm であり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比 (Mg/Ti) が 1 であった。

実施例 11

- 10    [ポリエステル製造]

実施例 8 において、重縮合触媒として実施例 4 で調製した固体状チタン化合物 (a 4) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った

ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間 (液重時間) は 117 分であった。

- 15    このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が 18 ppm であり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比 (Mg/Ti) が 1 であった。

実施例 12

## [ポリエステル製造]

- 20    実施例 8 において、重縮合触媒として実施例 5 で調製した固体状チタン化合物 (a 5) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った

ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間 (液重時間) は 108 分であった。

このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が 18 ppm であり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比 (Mg/Ti) が 1 であった。

実施例 1 3

## [ポリエステル製造]

実施例 8 において、重縮合触媒として実施例 6 で調製した固体状チタン化合物 (a 6) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った。

- 5     ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間 (液重時間) は 120 分であった。

このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が 18 ppm であり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比 (Mg/Ti) が 1 であった。

実施例 1 4

- 10    [ポリエステル製造]

実施例 8 において、重縮合触媒として実施例 7 で調製した固体状チタン化合物 (a 7) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った。

ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間 (液重時間) は 117 分であった。

- 15    このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が 18 ppm であり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比 (Mg/Ti) が 1 であった。

比較例 2

## [ポリエステル製造]

- 20    実施例 8 において、重縮合触媒として比較例 1 で調製した固体状チタン化合物 (c 1) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った。

ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間 (液重時間) は 140 分であった。

比較例 3

## [ポリエステル製造]

実施例 8 において、重縮合触媒として工業的に用いられている酢酸アンチモンを用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った。酢酸アンチモンの添加量は低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、アンチモン換算で 0.025 モル%とした。

- 5     ポリエチレンテレフタレート of 極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間 (液重時間) は 164 分であった。

(固重後のアセトアルデヒド含有量およびヘイズの測定)

- 10    実施例 8 ~ 14、比較例 2 ~ 3 で製造した液重後のポリエチレンテレフタレートのチップを 170℃ で 2 時間、予備結晶化を行った後、210℃ で、窒素ガス雰囲気下で加熱し、極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g から 0.84 dl/g になるまで固相重合で分子量を上昇させた。それぞれの固重後のポリエチレンテレフタレート of アセトアルデヒドの含有量を表 1 に示す。

- 15    アセトアルデヒド含有量は、試料 2 g を冷却粉碎し、室温に戻した後 1 g を採取して容器に仕込み、この容器に内部標準液 2 cc を加えて密閉し、次いで、120℃ of オープン中で 1 時間抽出した後、氷冷し、上澄液 5 μリットルを島津製作所 (株) 製 GC-6A にて測定することにより決定される。

また、これらの固重後のポリエチレンテレフタレートのヘイズを以下のように測定し、この結果も併せて、表 1 に示す。

#### ヘイズの測定方法

- 20    固重後のポリエチレンテレフタレート 2 kg を温度 140℃、圧力 1.3 kPa (10 Torr) の条件で 16 時間以上棚段式乾燥機を用いて乾燥させ、水分含有率を 50 ppm 以下にする。

次に、この乾燥させたポリエチレンテレフタレートを名機製作所 (株) 製 M-70A 射出成形機によりシリンダー温度 275℃、金型冷却水温度 15

℃の条件で射出成形して、段付き角板状成形体を製造する。

この段付き角板状成形体は、計量 12 秒、射出 60 秒となるように成形条件が調製された射出成形機に、先の乾燥されたポリエチレンテレフタレート  
5 をホッパより供給して成形する。また、成形機内の熔融樹脂の滞留時間は、  
約 72 秒とする。なお、段付き角板状成形体一個当たりの使用樹脂量は 75  
g である。ヘイズ測定量試料としては、射出成形開始後 11～15 個目のい  
ずれか一個の試料を採用する。

段付き角板状成形体は、図 1 に示すような形状をして有しており、A 部の  
厚さは、約 6.5 mm であり、B 部の厚さは約 5 mm であり、C 部の厚さは  
10 約 4 mm である。ヘイズメーター（スガ試験機）HGM-2DP を用いて段  
付き角板状成形体の C 部のヘイズを測定した。

表 1

	触媒	固重品7セ7ル貯ヒト量 (ppm)	段付角板ヘイズ (4mm)(%)
実施例 8	a 1	0.9	1.2
実施例 9	a 2	1.0	1.0
実施例 10	a 3	1.0	0.9
実施例 11	a 4	0.9	1.1
実施例 12	a 5	1.0	1.1
実施例 13	a 6	0.9	1.2
実施例 14	a 7	1.1	1.1
比較例 2	c 1	0.9	1.8
比較例 3	酢酸 Sb	2.0	5.0

### 実施例 15

#### [固体状チタン化合物の調製]

1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水 500 ml を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら 25 % アンモニア水を滴下し、液の pH を 9 にした。これに、室温下で攪拌しながら 15 % 酢酸水溶液を滴下し、液の pH を 5 にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で 5 回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、10 重量 % エチレングリコール含有水でスラリー濃度 2.0 重量 % のスラリーとして 30 分間保持した後、二流体ノズル式のスプレードライヤーを用いて温度 90 °C で造粒乾燥を行い、固体状チタン化合物 (a8) を得た。

得られた固体状チタン化合物 (a8) の粒径分布の幅は 0.5 ~ 25  $\mu\text{m}$  であり、平均粒径は 2.3  $\mu\text{m}$  であった。固体状チタン化合物 (a8) 中のチタン含有量は、39.5 重量 % であり、固体状チタン化合物 (a8) がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O 結合を有することは、元素分析、EXAFS 分析により確認した。また固体状チタン化合物 (a8) のエチレングリコールへの最大溶解度は 4000 ppm であり、チタンと炭素との重量比 (Ti/C) は 4 であった。

### 実施例 16

#### [固体状チタン化合物の調製]

1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水 500 ml を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら 25 % アンモニア水を滴下し、液の pH を 9 にした。これに、室温下で攪拌しながら 15 % 酢酸水

- 溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、30重量%エチレングリコール含有水でスラリー濃度2.0重量%のスラリーとして30分間保持した後、ディスク式のスプレードライヤーを用いて温度90℃で造粒乾燥を行い、固体状チタン化合物(a9)を得た。

- 得られた固体状チタン化合物(a9)の粒径分布の幅は0.5~30μmであり、平均粒径は2.5μmであった。固体状チタン化合物(a9)中のチタン含有量は29.8重量%であり、固体状チタン化合物(a9)がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有することは、元素分析、EXAFS分析により確認した。また固体状チタン化合物(a9)のエチレングリコールへの最大溶解度は4500ppmであり、チタンと炭素との重量比(Ti/C)は3であった。

#### 実施例17

##### [固体状チタン化合物の調製]

- 1000mlガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながらチタンテトライソプロポキシド7.5gを滴下した。滴下終了後、室温下で30分間攪拌した。攪拌終了後、生成した沈殿物を濾過により、分離した。この沈殿物を、10重量%エチレングリコール含有水でスラリー濃度2.0重量%のスラリーとして30分間保持した後、二流体ノズル式のスプレードライヤーを用いて温度90℃で造粒乾燥を行い、固体状チタン化合物(a10)を得た。

得られた固体状チタン化合物(a10)の粒径分布の幅は0.5~20μmであり、平均粒径は2.0μmであった。固体状チタン化合物(a10)中のチタン含有量は45.4重量%であり、固体状チタン化合物(a10)がチタ

ン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有することは、元素分析、EXAFS分析により確認した。また固体状チタン化合物(a10)のエチレングリコールへの最大溶解度は3000ppmであり、チタンと炭素との重量比(Ti/C)は5であった。

## 5 実施例18

### [固体状チタン化合物の調製]

1000mlガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、無水水酸化マグネシウム0.15gを加えて分散させた。この懸濁液を氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5gを滴下した。液性は、滴下と共に酸性となり、分散していた水酸化マグネシウムは溶解した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した含チタン複合水酸化物の沈殿物を濾過により、分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、10重量%エチレングリコール含有水でスラリー濃度2.0重量%のスラリーとして30分間保持した後、二流体ノズル式のスプレードライヤーを用いて、温度90℃で造粒乾燥を行い、固体状チタン化合物(a11)を得た。

得られた固体状チタン化合物(a11)の粒径分布の幅は0.5~29μmであり、平均粒径は2.4μmであった。固体状チタン化合物(a11)中のチタン含有量は32.5重量%であり、マグネシウム含有量は3.0重量%であり、固体状チタン化合物(a11)がチタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有することは、元素分析、EXAFS分析により確認した。また固体状チタン化合物(a11)のエチレングリコールへの最大溶解

度は3000ppmであり、チタンと炭素との重量比(Ti/C)は3であった。

#### 比較例 4

##### [固体状チタン化合物の調製]

- 5 比較例1にて調製した固体状チタン化合物(c1)を10 $\mu$ mではなく、平均粒径が30 $\mu$ m以上の大きさの粒子となるように荒く粉碎して、平均粒径の大きな固体状チタン化合物(c2)とした。

#### 比較例 5

##### [固体状チタン化合物の調製]

- 10 比較例1にて調製した固体状チタン化合物を10 $\mu$ mではなく、平均粒径1 $\mu$ m以下の大きさの粒子となるように微粉碎して、平均粒径の小さな固体状チタン化合物(c3)とした。

#### 実施例 19

##### [ポリエステル製造]

- 15 33500重量部の反応液が滞留する反応器内(定常運転時にも同量の反応液が滞留する。)に、攪拌下、窒素雰囲気で260℃、0.09MPaG(0.9kg/cm<sup>2</sup>G)に維持された条件下に、6458重量部/時の高純度テレフタル酸と2615重量部/時のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを連続的に供給し、エステル化反応を行った。
- 20 反応では、水とエチレングリコールとの混合液が留去された。

エステル化反応物(低次縮合物)は、平均滞留時間が3.5時間になるように制御して、連続的に系外に抜き出した。

上記で得られたエチレングリコールとテレフタル酸との低次縮合物の数平均分子量は、600~1300(3~5量体)であった。



重縮合触媒として、実施例 15 で調製した固体状チタン化合物 (a 8) と酢酸マグネシウムを用い、上記で得られた低次縮合物の液相重縮合反応を行った。

触媒添加量は、低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、固体状チタン化合物 (a 8) をチタン原子換算で 0.008 モル%、酢酸マグネシウムをマグネシウム原子換算で 0.015 モル%とした。また、安定剤としてリン酸トリブチルをリン原子換算で 0.020 モル%の量で添加した。重縮合反応は、280℃、1 Torr の条件下で行った。

ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間 (液重時間) は 120 分であった。

このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が 18 ppm であり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比 (Mg/Ti) が 1 であった。

#### 実施例 20

##### [ポリエステルの製造]

実施例 19 において、重縮合触媒として実施例 16 で調製した固体状チタン化合物 (a 9) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った

ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間 (液重時間) は 113 分であった。

このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が 18 ppm であり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比 (Mg/Ti) が 1 であった。

#### 実施例 21

##### [ポリエステルの製造]

実施例 19 において、重縮合触媒として実施例 17 で調製した固体状チタン化合物 (a 10) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った

ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間（液重時間）は 121 分であった。

このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が 18 ppm であり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比 (Mg/Ti) が 1 であった。

5     実施例 22

    [ポリエステル製造]

実施例 19 において、重縮合触媒として実施例 18 で調製した固体状チタン化合物 (a11) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った

10    ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間（液重時間）は 121 分であった。

このポリエチレンテレフタレートは、チタン含有量が 18 ppm であり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比 (Mg/Ti) が 1 であった。

比較例 6

    [ポリエステル製造]

15    実施例 19 において、重縮合触媒として比較例 4 で調製した固体状チタン化合物 (c2) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った。

ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間（液重時間）は 145 分であった。

比較例 7

20    [ポリエステル製造]

実施例 19 において、重縮合触媒として比較例 5 で調製した固体状チタン化合物 (c3) を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った。

ポリエチレンテレフタレートの極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g に達するまでに要した時間（液重時間）は 138 分であった。

(固重後のアセトアルデヒド含有量およびヘイズの測定)

実施例 19～22、比較例 6、7 で重合した液重後のポリエチレンテレフタレートチップを 170℃ で 2 時間、予備結晶化を行った後、210℃ で、窒素ガス雰囲気下で加熱し、極限粘度 [IV] が 0.68 dl/g から 0.84 dl/g になるまで固相重合で分子量を上昇させた。それぞれの固重後のポリエチレンテレフタレートのアセトアルデヒドの含有量およびヘイズを上記のように測定した結果を表 2 に示す。また、比較例 2、3 の結果も併せて表 2 に示す。

表 2

	触媒	固重品アセトアルデヒド量 (ppm)	段付角板ヘイズ (4 mm) (%)
実施例 19	a 8	1.0	0.9
実施例 20	a 9	1.2	0.8
実施例 21	a 10	1.1	1.0
実施例 22	a 11	1.2	1.0
比較例 2	c 1	0.9	1.8
比較例 6	c 2	0.9	1.3*
比較例 7	c 3	0.9	4.9
比較例 3	酢酸 Sb	2.0	5.0

\*角板中に、異物を多量に観測

### 実施例 23

#### 20 [固体状チタン化合物の調製]

1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水 500 ml を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら 25% アンモニア水を滴下し、液の pH を 9 にした。これに、室温下で攪拌しながら 15% 酢酸水

- 溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、20重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3kPa（10Torr）、
- 5 20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物を得た。得られた固体状チタン化合物はエチレングリコールに溶解する前に10～20μm程度の粒子に粉碎した。固体状チタン化合物中のチタン含有量は、35.4重量%であった。

[チタン含有溶液の調製]

- 10 次に、200mlガラス製フラスコにエチレングリコール120gを秤取し、これに上記固体状チタン化合物を1.02g添加し、150℃で2時間加熱して溶解させてチタン含有溶液（b1）を調製した。溶液中のチタン含有量は3000ppmであり、溶液ヘイズ値は1.9%であり、含水率は0.12重量%であった。

15 実施例24

[チタン含有溶液の調製]

- 200mlガラス製フラスコにエチレングリコール102gとグリセリン18gを秤取し、これに実施例23と同様にして調製された固体状チタン化合物を1.69g添加し、170℃で2時間加熱して溶解させてチタン含有
- 20 溶液（b2）を調製した。溶液中のチタン含有量は5000ppmであり、溶液ヘイズ値は1.2%であり、含水率は0.06重量%であった。

実施例25

[チタン含有溶液の調製]

300mlガラス製フラスコにエチレングリコール170gとグリセリン

30 gを秤取し、これに実施例23と同様にして調製された固体状チタン化合物を5.65 g添加し、170℃で2時間加熱して溶解させてチタン含有溶液(b3)を調製した。溶液中のチタン含有量は10000 ppmであり、溶液ヘイズ値は2.1%であり、含水率は0.08重量%であった。

## 5 実施例26

### [固体状チタン化合物の調製]

1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水500 mlを秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5 gを滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を  
10 滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、20重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3 kPa (10 Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物を得た。得られた固  
15 体状チタン化合物はエチレングリコールに溶解する前に10~20 μm程度の粒子に粉碎した。固体状チタン化合物中のチタン含有量は、34.6重量%であった。

### [チタン含有溶液の調製]

次に、300 ml ガラス製フラスコにエチレングリコール170 gとグリ  
20 セリン30 gを秤取し、これに上記固体状チタン化合物を5.78 g添加し、170℃で2時間加熱して溶解させてチタン含有溶液(b4)を調製した。溶液中のチタン含有量は10000 ppmであり、溶液ヘイズ値は2.2%であり、含水率は0.10重量%であった。

実施例 2 7

## [固体状チタン化合物の調製]

- 1 0 0 0 m l ガラス製ビーカーに脱イオン水 5 0 0 m l を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながらチタンテトライソプロポキシド 7.5 g を滴下した。
- 5 滴下終了後、室温下で 3 0 分間攪拌した。攪拌終了後、生成した沈殿物を濾過により、分離した。この沈殿物を、2 0 重量%エチレングリコール含有水に 3 0 分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を 4 0 °C、1.3 k P a (1 0 Torr)、2 0 時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物を得た。得られた固体状チタン化合物は
- 10 エチレングリコールに溶解する前に 1 0 ~ 2 0 μ m 程度の粒子に粉碎した。固体状チタン化合物中のチタン含有量は、3 6.3 重量%であった。

## [チタン含有溶液の調製]

- 次に、3 0 0 m l ガラス製フラスコにエチレングリコール 1 7 0 g とグリセリン 3 0 g を秤取し、これに上記固体状チタン化合物を 5.5 1 g 添加し、
- 15 1 7 0 °C で 2 時間加熱して溶解させてチタン含有溶液 (b 5) を調製した。溶液中のチタン含有量は、1 0 0 0 0 p p m であり、溶液ヘイズ値は 3.0 % であり、含水率は 0.1 0 重量%であった。

実施例 2 8

## [固体状チタン化合物の調製]

- 20 1 0 0 0 m l ガラス製ビーカーに脱イオン水 5 0 0 m l を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら 2 5 % アンモニア水を滴下し、液の p H を 9 にした。これに、室温下で攪拌しながら 1 5 % 酢酸水溶液を滴下し、液の p H を 5 にした。生成した沈殿物を濾過により、分離し

た。洗浄後の沈殿物を、30重量%エチレングリコール含有水でスラリー濃度2.0重量%のスラリーとして30分間保持した後、二流体ノズル式のスプレードライヤーを用いて温度90℃で造粒乾燥を行い、固体状チタン化合物を得た。得られた固体状チタン化合物の粒径分布は0.5～20 μmであり、平均粒径は1.8 μmであった。固体状チタン化合物中のチタン含有量は、34.8重量%であった。

#### [チタン含有溶液の調製]

次に、300 ml ガラス製フラスコにエチレングリコール170 gとグリセリン30 gを秤取し、これに上記固体状チタン化合物を5.75 g添加し、170℃で2時間加熱して溶解させてチタン含有溶液(b6)を調製した。溶液中のチタン含有量は10000 ppmであり、溶液ヘイズ値は1.3%であり、含水率は0.08重量%であった。

#### 実施例 2 9

##### [チタン含有溶液の調製]

200 ml ガラス製フラスコにエチレングリコール120 gを秤取し、これに p-トルエンスルホン酸を1.5 g添加した後、実施例23と同様にして調製された固体状チタン化合物を6.76 g添加し、160℃で1時間加熱して溶解させてチタン含有溶液(b7)を調製した。得られた溶液中のチタン含有量は20000 ppmであり、溶液ヘイズ値は5.1%であり、含水率は0.20重量%であった。

#### 実施例 3 0

##### [チタン含有溶液の調製]

200 ml ガラス製フラスコにエチレングリコール120 gを秤取し、これに硫酸を1.5 g添加した後、実施例23と同様にして調製された固体状

チタン化合物を 6.76 g 添加し、170℃で1時間加熱して溶解させてチタン含有溶液 (b8) を調製した。得られた溶液中のチタン含有量は 20000 ppm であり、溶液ヘイズ値は 4.8 % であり、含水率は 0.20 重量 % であった。

#### 5 比較例 8

##### [固体状チタン化合物の調製]

1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水 500 ml を秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン 5 g を滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら 25 % アンモニア水を  
10 滴下し、液の pH を 9 にした。これに、室温下で攪拌しながら 15 % 酢酸水溶液を滴下し、液の pH を 5 にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で 5 回洗浄した。洗浄後の固液分離は同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を 40℃、1.3 kPa (10 Torr)、20 時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物を得た。得られた  
15 固体状チタン化合物はエチレングリコールに溶解する前に 10 ~ 20  $\mu$ m 程度の粒子に粉碎した。固体状チタン化合物中のチタン含有量は、50.7 重量 % であった。

##### [固体状チタン化合物のエチレングリコールへの溶解]

200 ml ガラス製フラスコにエチレングリコール 120 g を秤取し、これに上記固体状チタン化合物を 2.36 g 添加し、170℃で2時間加熱したが、溶解させることはできなかった。  
20

#### 実施例 31

##### [ポリエステル製造]

33500 重量部の反応液が滞留する反応器内 (定常運転時にも同量の反



応液が滞留する。)に、攪拌下、窒素雰囲気で260℃、0.09MPaG  
(0.9kg/cm<sup>2</sup>G)に維持された条件下に、6458重量部/時の高純度テレ  
フタル酸と2615重量部/時のエチレングリコールとを混合して調製され  
たスラリーを連続的に供給し、エステル化反応を行った。このエステル化反  
5 応では、水とエチレングリコールとの混合液が留去された。

エステル化反応物(低次縮合物)は、平均滞留時間が3.5時間になるよ  
うに制御して、連続的に系外に抜き出した。

上記で得られたエチレングリコールとテレフタル酸との低次縮合物の数平  
均分子量は、600~1300(3~5量体)であった。

10 重縮合触媒として、実施例23~30で調製したチタン含有溶液を用い、  
上記で得られた低次縮合物の重縮合反応を行った。

触媒は、チタン原子換算で生成ポリエチレンテレフタレートに対し9pp  
mとなるように添加し、さらにリン酸をリン原子換算で生成ポリエチレンテ  
レフタレートに対し6ppmとなるように加え、285℃、0.1kPa  
15 (1Torr)の条件下で重縮合反応を行い、固有粘度が0.68dl/gの液重  
品ポリエチレンテレフタレートが得られる時間を測定した。その結果を表3  
に示す。

#### 比較例9

実施例31において、触媒として工業的に用いられている酢酸アンチモン  
20 を用いたこと以外は同様にして重縮合反応を行った。酢酸アンチモンの添加  
量は低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、アンチモン原子換算で0.  
025モル%とした。

ポリエチレンテレフタレートの固有粘度[IV]が0.68dl/gに達する  
までに要した時間(液重時間)は164分であった。

表 3

チタン含有溶液	液重時間 (分)
b 1	97
b 2	95
b 3	94
b 4	95
b 5	91
b 6	90
b 7	94
b 8	92
酢酸 Sb	164

### 実施例 3 2

#### [ポリエステル製造]

15 予め 3 3 5 0 0 重量部の反応液（定常運転時）が滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気中で 2 6 0℃、0.09 MP a G（0.9 kg/cm<sup>2</sup>G）に維持された条件下に、6 4 5 8 重量部／時の高純度テレフタル酸と 2 6 1 5 重量部／時のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを連続的に供給し、エステル化反応を行った。このエステル化反応では、水とエチレングリコールとの混合液が留去された。

20 エステル化反応物（低次縮合物）は、平均滞留時間が 3.5 時間になるように制御して、連続的に系外に抜き出した。

上記で得られたエチレングリコールとテレフタル酸との低次縮合物の数平均分子量は、6 0 0～1 3 0 0（3～5 量体）であった。

重縮合触媒として、実施例 2 3 で調製したチタン含有溶液（b 1）を用い、

上記で得られた低次縮合物の重縮合反応を行った。

触媒は、チタン原子換算で生成ポリエチレンテレフタレートに対し 18 ppm となるように添加し、さらにリン酸をリン原子換算で生成ポリエチレンテレフタレートに対し 15 ppm となるように加え、280℃、0.1 kPa (1 Torr) の条件下で液相重縮合反応を行い、固有粘度が 0.68 dl/g の液重品ポリエチレンテレフタレートが得られる時間 (液重時間) を測定した。

続いて、得られた液重後のポリエチレンテレフタレートのチップを 170℃ で 2 時間、予備結晶化を行った後、210℃ で固相重縮合を行い、固有粘度 [IV] が 0.68 dl/g から 0.82 dl/g になるまでの時間 (固重時間) を測定した。以上の結果を表 4 に示す。

#### 比較例 10

##### [触媒の調製]

USP 3463742 号公報の実施例 1 に記載された方法に準じてブタノールスラリー状のチタン触媒を調製した。このスラリー中のチタン含有量は 4.2 重量%であった。

またこのスラリーとエチレングリコールとを混合して、スラリー中の懸濁粒子のエチレングリコールへの溶解性を確認した。この際、ブタノールは系外に留去した。その結果、スラリーをエチレングリコールに対し、チタン原子換算で 2000 ppm の濃度となるように混合したものでは、懸濁粒子はすべてエチレングリコールに溶解したが、チタン原子換算で 3000 ppm の濃度となるように混合したものでは懸濁粒子は溶解しなかった。

##### [ポリエステル製造]

実施例 32 において、実施例 23 で調製した触媒に代えて、上記ブタノールスラリー状のチタン触媒を用いたこと以外は同様にしてポリエチレンテレフ

タレートを製造し、液重時間および固重時間を測定した。結果を表 4 に示す。

### 比較例 11

#### 〔触媒の調製〕

比較例 10 において、ブタノールをエチレングリコールに代えたこと以外  
5 は同様にして、エチレングリコールスラリー状のチタン触媒を調製した。このスラリー中のチタン含有量は 4.2 重量%であった。

またこのスラリーとエチレングリコールとを混合して、スラリー中の懸濁  
粒子のエチレングリコールへの溶解性を確認した。その結果、スラリーをエ  
チレングリコールに対し、チタン原子換算で 2000 ppm の濃度となるよ  
10 うに混合したものでは、懸濁粒子はすべてエチレングリコールに溶解したが、  
チタン原子換算で 3000 ppm の濃度となるように混合したものでは懸濁  
粒子は溶解しなかった。

#### 〔ポリエステル製造〕

実施例 32 において、実施例 23 で調製した触媒に代えて、上記エチレン  
15 グリコールスラリー状のチタン触媒を用いたこと以外は同様にしてポリエチ  
レンテレフタレートを製造し、液重時間および固重時間を測定した。結果を  
表 4 に示す。

表 4

	液重時間 (IV=0.68dl/g)	固重時間 (IV=0.68dl/g →0.82dl/g)	段付角板ヘイズ (4mm) (%)
実施例 32	2.1 時間	20 時間	0.6
比較例 10	3.6 時間	36 時間	3.3
比較例 11	3.5 時間	35 時間	4.5

## 請 求 の 範 囲

1.

チタン、酸素、炭素および水素を含み、Ti-O結合を有する固体状チタン化合物からなり、150℃加熱下にエチレングリコールに溶解した場合の  
5 エチレングリコールへの最大溶解度がチタン原子換算で3000ppm以上  
であることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

2.

上記固体状チタン化合物中のチタン原子と炭素原子との重量比(Ti/C)  
C)が50~1の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のポ  
10 リエステル製造用触媒。

3.

上記固体状チタン化合物のエチレングリコールへの最大溶解度がチタン原子換算で3000~5000ppmの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のポリエステル製造用触媒。

15 4.

上記固体状チタン化合物の平均粒径が1~30μmの範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載のポリエステル製造用触媒。

5.

20 上記固体状チタン化合物が、さらにベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ

素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載のポリエステル製造用触媒。

6.

- 5 上記固体状チタン化合物が、チタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物と、多価アルコールとの接触物であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載のポリエステル製造用触媒。

7.

- 10 上記固体状チタン化合物が、チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、
- 15 ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物との混合物の加水分解物と、多価アルコールとの接触物であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポリエステル製造用触媒。

8.

- 20 上記多価アルコールがエチレングリコールまたはグリコールであることを特徴とする請求の範囲第6項または第7項に記載のポリエステル製造用触媒。

9.

上記固体状チタン化合物が、上記加水分解物と多価アルコールとの接触物を造粒乾燥機を用いて乾燥して得られたものであることを特徴とする請求の

範囲第6項ないし第8項のいずれか1項に記載のポリエステル製造用触媒。

10.

(I-a) 請求の範囲第1項ないし第9項のいずれか1項に記載の固体状チタン化合物と、

- 5 (II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物と

からなることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

10 11.

チタンハロゲン化物の加水分解物またはチタンアルコキシドの加水分解物と、多価アルコールとの接触物が、エチレングリコール含有溶液中にチタン原子換算で3000~100000ppmの量で溶解されているチタン含有溶液からなることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

15 12.

- チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、  
20 ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物との混合物の加水分解物と、多価アルコールとの接触物が、エチレングリコール中にチタン原子換算で3000ppm以上の量で溶解されているチタン含有溶液からなることを特徴とする

ポリエステル製造用触媒。

13.

上記チタン含有溶液のヘイズ値が20%以下であることを特徴とする請求の範囲第11項または第12項に記載のポリエステル製造用触媒。

5 14.

上記チタン含有溶液の含水率が0.05～2.0重量%の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第11項ないし第13項のいずれか1項に記載のポリエステル製造用触媒。

15.

10 上記チタン含有溶液が、溶解助剤を含有することを特徴とする請求の範囲第11項ないし第14項のいずれか1項に記載のポリエステル製造用触媒。

16.

上記チタン含有溶液が、溶解助剤をエチレングリコール含有溶液に対して1～50重量%の範囲で含有することを特徴とする請求の範囲第15項に記載のポリエステル製造用触媒。

15

17.

上記溶解助剤がグリセリンまたはトリメチロールプロパンであることを特徴とする請求の範囲第15項または第16項に記載のポリエステル製造用触媒。

20 18.

上記チタン含有溶液が、酸成分を含有することを特徴とする請求の範囲第11項ないし第17項のいずれか1項に記載のポリエステル製造用触媒。

19.

上記チタン含有溶液が、酸性分をエチレングリコール含有溶液に対して1



～20重量%の範囲で含有することを特徴とする請求の範囲第18項に記載のポリエステル製造用触媒。

20.

上記酸性分が、硫酸または有機スルホン酸であることを特徴とする請求の  
5 範囲第18項または第19項に記載のポリエステル製造用触媒。

21.

(I-b) 上記チタン含有溶液と、

(II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、  
ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウ  
10 ム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の  
化合物と

からなることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

22.

請求の範囲第1項ないし第21項のいずれか1項に記載のポリエステル製  
15 造用触媒の存在下に、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジ  
オールまたはそのエステル形成性誘導体とを重縮合させてポリエステルの製  
造することを特徴とするポリエステルの製造方法。

23.

上記ポリエステルが芳香族ポリエステルであることを特徴とする請求の範  
20 囲第22項に記載のポリエステルの製造方法。

24.

上記芳香族ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであることを特徴  
とする請求の範囲第23項に記載のポリエステルの製造方法。

25.

請求の範囲第22項に記載のポリエステル製造方法により得られることを特徴とするポリエステル。

26.

5. 芳香族ポリエステルであることを特徴とする請求の範囲第25項に記載のポリエステル。

27.

ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求の範囲第25項に記載のポリエステル。

- 10 28.

チタン含有量が1～100ppmの範囲にあり、チタン含有量とマグネシウム含有量との重量比(Mg/Ti)が0.01以上であることを特徴とする請求の範囲第27項に記載のポリエステル。

1/1

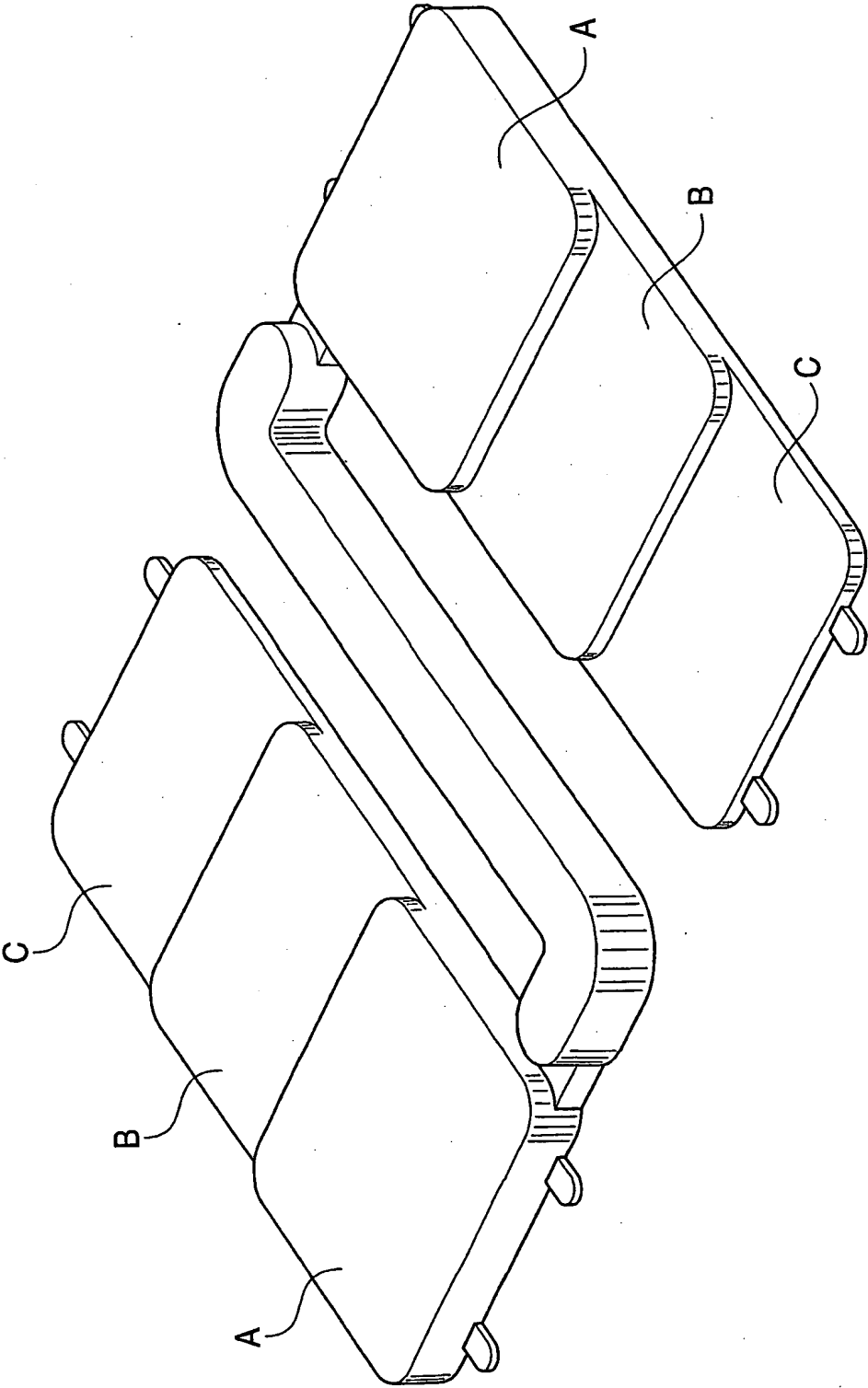


图1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/07153

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>7</sup> C08G63/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-199617 A (Toray Industries, Inc.), 03 September, 1987 (03.09.87), page 1, lower left column, line 5 to page 1, lower right column, line 5 (Family: none)	1-10
A	JP 2000-143789 A (Mitsui Chemicals, Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), column 1, lines 2 to 13; column 2, lines 2 to 6 (Family: none)	11-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not  
 considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing  
 date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
 cited to establish the publication date of another citation or other  
 special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
 means  
 "P" document published prior to the international filing date but later  
 than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or  
 priority date and not in conflict with the application but cited to  
 understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
 step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
 considered to involve an inventive step when the document is  
 combined with one or more other such documents, such  
 combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
 12 November, 2001 (12.11.01)

Date of mailing of the international search report  
 20 November, 2001 (20.11.01)

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/07153

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G63/85

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-199617 A (東レ株式会社) 3. 9月. 1987 (03. 09. 87)、第1頁左下欄第5行- 同頁右下欄第5行 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-143789 A (三井化学株式会社) 26. 5月. 2000 (26. 05. 00)、第1欄第2-13 行、第2欄第2-6行 (ファミリーなし)	11-28

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 11. 01

国際調査報告の発送日

20.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



4 J 9268

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**